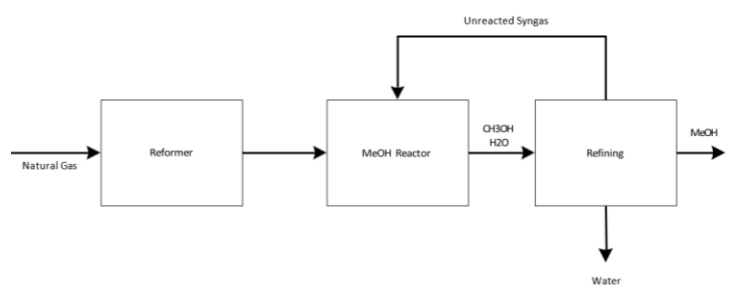


## BAB II. URAIAN PROSES

### 2.1 Metode Produksi Metanol

Proses produksi metanol industri konvensional melalui gas sintesis. Sebagian besar proses komersial dioperasikan dalam fase gas menggunakan katalis berbasis tembaga. Perbedaan utama di antara proses produksi metanol adalah dalam desain reaktor dan pengaturan katalis. Kemurnian yang diinginkan dari metanol yang dihasilkan mempengaruhi konfigurasi distilasi dan bahan baku yang dipilih. Ketika mempertimbangkan proses yang diketahui untuk produksi metanol, produksi dan pemurnian gas sintesis sangat penting karena efek biaya keseluruhannya (Basile & Dalena, 2018).



**Gambar 2. 1 Skema Proses Sintesis Metanol (Basile & Dalena, 2018)**

Saat ini, sekitar 90% metanol dihasilkan dari gas alam. Gambar 2.1 merupakan skema proses sintesis metanol dari gas alam. Alur proses untuk produksi metanol paling sederhana relatif mudah, melibatkan tiga langkah dasar berikut (Basile & Dalena, 2018):

- Produksi gas sintesis;
- Konversi *syngas* menjadi *crude* metanol;
- Distilasi (*crude* metanol) untuk mencapai kemurnian yang diinginkan.

## 2.2 Tahap Carbon Capture

*Carbon Capture* atau penyimpanan karbon, yang mana sering disebut sebagai penangkapan dan penyerapan karbon (*carbon capture and sequestration*), mencegah pelepasan sejumlah besar CO<sub>2</sub> ke atmosfer. Teknologi ini mencakup menangkap, memadatkan, dan mengangkut CO<sub>2</sub> yang dihasilkan oleh pabrik industri besar dan kemudian dengan hati-hati memasukkannya ke dalam formasi batuan yang sangat dalam untuk penyimpanan permanen (*Global CCS Institute*, 2011).

Pertama, CO<sub>2</sub> dihilangkan atau dipisahkan dari pembangkit listrik atau pabrik batubara, dan dari produksi baja dan semen. Ada 3 jenis *capture*: *o/fuel combustion*, *post-combustion*, dan *pre-combustion*. Metode ini disebut penangkapan karbon dan dapat menangkap 90% CO<sub>2</sub> (*CCSassociation.org*).

*Carbon Capture* melibatkan penangkapan CO<sub>2</sub> dari emisi industri (pembangkit listrik bahan bakar fosil) untuk menghasilkan aliran CO<sub>2</sub> yang relatif murni melalui berbagai teknologi, seperti:

### a. *Pre-combustion System*

*Pre-combustion* merupakan proses penangkapan CO<sub>2</sub> dari bahan bakar fosil sebelum proses pembakaran. Sistem ini mengolah bahan bakar utama dengan uap dan udara atau oksigen dalam reaktor menjadi campuran karbon H<sub>2</sub> (*syngas*) dan monoksida (CO) sebagai komponen utama. (IEA, 2013, IPCC, 2005).

### b. *Post-combustion System*

*Post-combustion* dirancang untuk menghilangkan CO<sub>2</sub> dari gas buang yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar primer di udara. Sistem ini biasanya menggunakan pelarut cair untuk menangkap sebagian kecil dari CO<sub>2</sub> yang ada dalam aliran gas buang, biasanya 3-15% volume. Komponen utamanya adalah nitrogen (dari udara). Pelarut organik seperti *Mono-EthanolAmine* (MEA) (IEA, 2013, IPCC, 2005).

c. *O/yfuel combustion System*

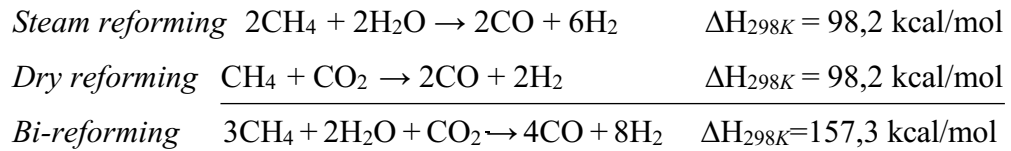
Sistem ini menggunakan O<sub>2</sub> untuk memproduksi gas buang dan uap air dalam bentuk CO<sub>2</sub> dengan konsentrasinya yang tinggi dari uap air ( $\geq 80\%$  volume). Sistem ini menghilangkan uap air dari gas buang dengan mendinginkan dan mengompresi aliran gas. *O/yfuel* membutuhkan pemisahan oksigen dari udara pada kemurnian 95-99%, akan tetapi untuk menghilangkan polusi udara dan gas yang tidak dapat terkondensasi (seperti nitrogen) dari emisi CO<sub>2</sub>, diperlukan pemrosesan lebih lanjut sebelum dikirim ke penyimpanan (IEA, 2013, IPCC, 2005).

### 2.3 Tahap *Bireforming*

Gas proses yang sudah diolah pada *Feed Treating*, setelah itu diproses di *Reforming*. Pada *Reforming*, gas alam (*Natural Gas*) yang telah bersih dicampur dengan *steam*, dipanaskan, lalu direaksikan di *primary reformer*, hasil yang berupa gas-gas dari H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, dan sebagian dari CH<sub>4</sub> (*methane slip*) dikirim ke *secondary reformer* untuk direaksikan dengan udara sehingga CH<sub>4</sub> (*methane slip*) mampu terkonversi semua (Hooper, 1991). Cara yang lebih efisien memanfaatkan sumber *daya* gas alam dan untuk mengubah CO<sub>2</sub> menjadi metanol adalah dengan menggabungkan *steam* dan *dry reforming* metana yang disebut *bi-reforming*. Dalam penggunaannya untuk sintesis metanol, semua hidrogen dan karbon monoksida yang ada dalam *syngas* dikonversi menjadi metanol dengan hanya sedikit pembentukan produk sampingan. Panas yang dibutuhkan dapat berasal dari sumber eksternal apa pun. Jika panas disediakan oleh sumber panas terbarukan atau panas atom, *bi-reforming* tidak memerlukan pembakaran sebagian dari gas alam (metana). Dalam implementasi ini, tidak ada karbon dioksida berbahaya yang dihasilkan dari proses dan semua karbon dalam metana terkonversi menjadi produk metanol (Olah, 2018). Berikut ini reaksi untuk memproduksi *syngas* dari konversi CO<sub>2</sub> yang ditangkap menjadi *Methanol* dengan hidrogenasi katalitik (Olah, 2018).

Reaksi sintesis *Methanol* dengan hidrogenasi CO<sub>2</sub> menjadi *Methanol* (Olah, 2018):  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$   $\Delta H_{298K} = -86,8 \text{ kcal/mol}$

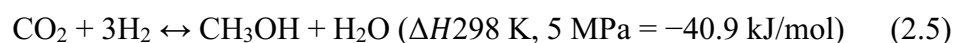
Konversi CO<sub>2</sub> menjadi *Methanol* lebih baik menggunakan *bi-reforming*, karena semua hidrogen dan karbon monoksida yang ada dalam *syngas* dapat terkonversi menjadi metanol tanpa pembentukan produk samping (Olah, 2018):



## 2.4 Tahap Syntesis Methanol

Campuran *syngas* (H<sub>2</sub>, CO, dan CO<sub>2</sub>) diproduksi terutama oleh *steam reforming* dan *autothermal reforming* (ATR) gas alam. Namun, itu juga diperoleh dengan *partial o/idation* (PO) metana atau bahan berbasis karbon yang berbeda seperti batu bara, minyak berat, atau biogas (Basile and Dalena 2018).

Reaksi katalitik tekanan rendah dari *syngas* adalah salah satu teknologi yang berlaku untuk memproduksi metanol. Kondisi operasi pada tekanan rendah memungkinkan untuk konversi metanol dan menghambat produksi hasil sampingan. Hal ini menyebabkan selektivitas yang tinggi  $\geq 99$ . Karbon dioksida dan karbon monoksida dapat bereaksi dengan hidrogen membentuk metanol dengan air sebagai produk samping. Suhu di dalam reaktor memengaruhi laju konversi, produksi produk sampingan yang tidak diinginkan, dan laju *recycle*. *Recycle* gas yang tidak bereaksi diperlukan karena konversi kesetimbangan reaksi rendah (Lucking, 2017).



Reaksi ini bersifat eksotermik dan menyebabkan penurunan jumlah molekul yang ada, menurut Prinsip Le Chatelier produktivitas dapat ditingkatkan dengan meningkatkan tekanan dan menurunkan suhu. Hasil dari reaksi *stochiometries*, *stochiometric number* (SN) untuk komposisi umpan diturunkan. Untuk sintesis metanol nilai ideal SN adalah lebih dari dua yang menunjukkan kelebihan hidrogen (Lucking, 2017).

$$\text{SN} = \frac{(\text{H}_2) - (\text{CO}_2)}{(\text{CO}) + (\text{CO}_2)} \quad (2.6)$$

Cara yang lebih efisien memanfaatkan sumber *daya* gas alam dan untuk mengubah CO<sub>2</sub> menjadi metanol adalah dengan menggabungkan *steam* dan *dry reforming* metana yang disebut *bi-reforming*. Dalam penggunaannya untuk sintesis metanol, semua hidrogen dan karbon monoksida yang ada dalam *syngas* dikonversi menjadi metanol dengan hanya sedikit pembentukan produk samping. Panas yang dibutuhkan dapat berasal dari sumber eksternal apa pun.

Reaksi sintesis *Methanol* dari *syngas* keluaran *bireforming*: (Olah dkk. 2018)

*Methanol Synthesis* :

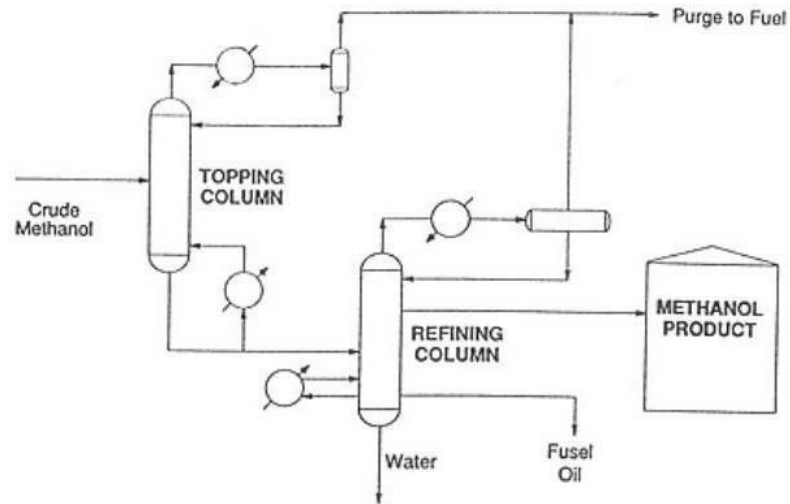


Kombinasi *steam* dan *dry reforming* dalam *bi-reforming* dapat digunakan untuk *recycle* emisi CO<sub>2</sub>. Reaksi *bireforming* menghasilkan *syngas* dengan rasio H<sub>2</sub>:CO 3:1, dengan *dry reforming* yang menghasilkan *syngas* dengan rasio H<sub>2</sub>:CO 1:1, memungkinkan produksi *syngas* dengan rasio H<sub>2</sub>:CO mendekati 2:1, cocok untuk sintesis metanol (Olah dkk. 2018).

## 2.5 Product Upgrading

*Crude* metanol yang dikeluarkan dari bagian sintesis metanol yang masih terdapat kandungan air dan *impurities* yang harus dihilangkan sebelum produk siap untuk penggunaan komersial. Selain itu, terdapat senyawa yang belum bereaksi sempurna seperti CO, CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>. Metanol tingkat bahan bakar dapat diproduksi dengan melakukan purifikasi produk menggunakan satu menara distilasi, atau dua sistem distilasi untuk menghasilkan metanol AA tingkat federal AS yang merupakan standar umum industri dengan kemurnian tinggi dan kandungan ethanol rendah. Spesifikasi grade federal A.S mengidentifikasi tiga grade pada metanol yaitu, Grade C adalah untuk alkohol kayu yang digunakan dalam denaturasi, Grade A mencakup metanol yang umumnya digunakan sebagai pelarut, Federal grade AA adalah produk paling murni dan digunakan untuk aplikasi kimia yang membutuhkan

kemurnian tinggi dan kandungan etanol rendah, seperti untuk pembuatan metil tert-butyl eter. Gambar 2.2 merupakan proses distilasi metanol menggunakan dua kolom (Cheng and Kung 1994).



**Gambar 2. 2 Two Column Methanol Distillation (Kung, 1995)**

Jumlah distilasi yang diperlukan bergantung pada pembentukan produk sampingan dari katalis sintesis metanol, yang meliputi ester, eter, keton, aldehida, alkohol tinggi, dan hidrokarbon parafin. Jumlah produk samping tergantung pada jenis dan umur katalis sintesis dan kondisi operasi dalam *loop*. Pengotor yang paling bermasalah adalah etanol. Sisa *syngas* yang belum terkonversi sempurna akan di-*recycle* ke unit *Methanol synthesis* untuk direaksikan kembali. Purifikasi berfungsi sebagai proses untuk pemurnian produk metanol dengan metode distilasi pada tekanan atmosferik untuk meningkatkan kualitas dari metanol. Tabel 2.1 berikut merupakan spesifikasi metanol grade AA dengan kemurnian 99,85%wt dari U.S Federal (Kung, 1995).

**Tabel 2. 1 Spesifikasi Metanol Grade AA U.S Federal**

| Komponen                                 | Keterangan |
|------------------------------------------|------------|
| <i>Etanol, mg/kg</i>                     | <10        |
| <i>Acetone, mg/kg</i>                    | <20        |
| <i>Total acetone and aldehyde, mg/kg</i> | <30        |
| <i>Acid (as acetic acid)</i>             | <30        |

| Komponen                                 | Keterangan |
|------------------------------------------|------------|
| <i>Color inde/ (APHA)</i>                | <5         |
| <i>Sulfuric acid test (APHA)</i>         | <30        |
| <i>Boiling point range, °C</i>           | <1         |
| <i>Dry residue, mg/L</i>                 | <10        |
| <i>Density (20 °C), g/cm<sup>3</sup></i> | 0,7928     |
| <i>Permanganate number, min</i>          | >30        |
| <i>Methanol content, wt%</i>             | >99,85     |
| <i>Water content, wt%</i>                | <0,10      |

Sumber: (Kung, 1995)